

Projeto para Bolsa de Iniciação Científica PIBIC/CNPEM

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos utilizando o processo sol-gel

Orientadora: Aline Ribeiro Passos

Unidade do CNPEM: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Introdução

Na catálise heterogênea, a necessidade de processos eficientes e economicamente viáveis inspira o desenvolvimento de materiais catalíticos com estrutura otimizada para a reação catalítica de interesse. Os catalisadores a base de nanopartículas metálicas suportados em um óxido são uma classe importante de materiais devido as numerosas aplicações na indústria química, farmacêutica e petroquímica. As nanopartículas metálicas são os sítios ativos onde a reação ocorre, enquanto o suporte tem como principal papel atuar como meio de dispersão da fase ativa [1]. Porém as propriedades do suporte desempenham um papel importante na reatividade, como as características ácido-base, propriedades redox e a força da interação metal-suporte [2]. O desafio na produção de catalisadores é a obtenção de materiais homogêneos, com elevada atividade, seletivos e estáveis. As rotas convencionais para a produção de catalisadores suportados envolvem várias etapas, a síntese do suporte e incorporação de íons metálicos por impregnação, troca-iônica ou precipitação. O método sol-gel é promissor para a síntese de catalisadores com espécies ativas dispersas em um suporte com elevada área superficial em poucas etapas. A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligação entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional, através das reações de hidrólise e condensação (Figura 1) [3]. O controle dos parâmetros de síntese permite controlar facilmente as propriedades físico-químicas do material final. Além disso é possível incorporar o precursor da fase metálica durante a gelatinização do suporte para obtenção de nanopartículas suportadas em um óxido em uma única etapa. Para isso é necessário entender a dinâmica da transição sol-gel e controlar o desenvolvimento estrutural durante as reações de hidrólise e condensação.

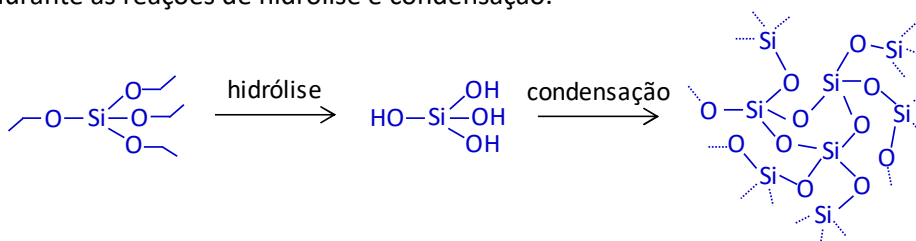


Figura 1. Representação esquemática da transição sol-gel do alcóxido de silício, tetraetilortosilicato (TEOS).

Estado da arte

A síntese de catalisadores pelo método sol-gel foi originalmente reportada na década de 80. Desde então tem sido amplamente utilizada pela possibilidade de obtenção de materiais com estrutura controlada em condições brandas de síntese (temperatura e pressão ambiente) e com alta reprodutibilidade [4]. O grande interesse na produção de catalisadores pelo método sol-gel se deve as limitações inerentes dos métodos convencionais na homogeneidade devido à dificuldade em controlar a aglomeração da fase ativa e o elevado custo de produção. No entanto, apesar da intensa pesquisa na produção de materiais, a relação entre composição, dinâmica da transição sol-gel e estrutura do material final ainda não é bem compreendida. O uso de técnicas de luz síncrotron com elevado fluxo

de radiação coerente podem ser capazes de revelar essas questões. Dentre elas, as técnicas de espalhamento de raios X são ferramentas poderosas para o estudo da físico-química da matéria mole com destaque para a espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS) e o espalhamento de raios X em ângulos baixos (SAXS) [5,6]. Uma das principais características do XPCS e SAXS são a resolução espacial a nível nanométrico e a resolução de processos temporais, dinâmicos, que ocorrem ao nível do milissegundo.

Objetivos

O objetivo geral desse projeto é desenvolver metodologia de produção de catalisadores de Au e Ni suportados em sílica pelo método sol-gel em uma única etapa.

Os objetivos específicos são:

- Estabelecer os parâmetros de síntese determinantes na formação dos catalisadores Au/SiO₂ e Ni/SiO₂ com elevada dispersão da fase ativa no suporte.
- Investigar a dinâmica e os mecanismos envolvidos na transição sol-gel por XPCS e SAXS para determinação da relação entre cinética e estrutura.
- Realizar um estudo sistemático da relação entre a composição, dinâmica e a estrutura final do catalisador, visando a determinação das melhores condições para elevada atividade catalítica na reação modelo de oxidação do CO.

Metodologia

A síntese dos catalisadores consiste na hidrólise e condensação do alcóxido de silício, tetraetilortossilicato (TEOS) na presença de precursores metálicos, sal de ouro ou níquel. Uma mistura de TEOS e etanol será preparada, na primeira etapa ácido nítrico será adicionado para catalisar a hidrólise. Na segunda etapa uma solução de sal de ouro ou níquel será adicionada sob agitação. Em seguida, uma solução de hidróxido de amônio será adicionada na suspensão coloidal para promover a gelatinização. O tubo reacional será selado e permanecerá em repouso a temperatura ambiente para que ocorra a gelatinização. Os géis serão secos a 50 °C e calcinados a 400 °C em ar.

O processo de gelatinização será investigado *in situ* pelas técnicas de XPCS e SAXS. A morfologia dos catalisadores obtidos será investigada por microscopia eletrônica. A atividade dos catalisadores na reação modelo de oxidação de CO será monitorada por cromatografia gasosa.

Nesse projeto o aluno além do envolvimento com a pesquisa em físico-química de materiais, terá contato com técnicas modernas de caracterização utilizando luz síncrotron. O projeto será desenvolvido em um ambiente multidisciplinar onde o aluno terá contato com outras atividades desenvolvidas no grupo Cateretê bem como interação com outros grupos de pesquisa.

Referências

- [1] Y. Pan, X. Shen, L. Yao, A. Bentalib, Z. Peng, *Catalysts*. 8 (2018).
- [2] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V Santilli, V. Briois, *ChemCatChem*. 9 (2017) 3918–3929.
- [3] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, 1990.
- [4] S. Esposito, *Materials*. 12 (2019) 1–25.
- [5] O.G. Shpyrko, *J. Synchrotron Radiat*. 21 (2014) 1057–1064.
- [6] W. Loh, N.P. da Silveira, *Cienc. Cult*. 69 (2017) 47–51.